



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08J 5/24, C08G 77/04, C08L 83/04, D06M 15/643, B32B 15/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/01595</p> <p>(43) 国際公開日 1997年1月16日(16.01.97)</p>											
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01708</p> <p>(22) 国際出願日 1996年6月20日(20.06.96)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平7/160674</td> <td>1995年6月27日(27.06.95)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平7/255871</td> <td>1995年10月3日(03.10.95)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平7/255872</td> <td>1995年10月3日(03.10.95)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平7/255873</td> <td>1995年10月3日(03.10.95)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.)(JP/JP) 〒163-04 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および</p> <p>(75) 発明者／出願人 (米国についてののみ)</p> <p>高野 希(TAKANO, Nozomu)(JP/JP) 〒307 茨城県結城市結城921番地10号 Ibaraki, (JP)</p> <p>佐瀬茂雄(SASE, Shigeo)(JP/JP) 〒308 茨城県下館市飯島579番地100号 Ibaraki, (JP)</p> <p>福田富男(FUKUDA, Tomio)(JP/JP) 〒308 茨城県下館市樋口1388番地 Ibaraki, (JP)</p>	特願平7/160674	1995年6月27日(27.06.95)	JP	特願平7/255871	1995年10月3日(03.10.95)	JP	特願平7/255872	1995年10月3日(03.10.95)	JP	特願平7/255873	1995年10月3日(03.10.95)	JP	<p>荒田道俊(ARATA, Michitoshi)(JP/JP) 〒308 茨城県下館市大字女方240番地 紫水寮 Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 穂高哲夫(HOTAKA, Tetsuo) 〒104 東京都中央区築地2-4-10 テンハウス Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平7/160674	1995年6月27日(27.06.95)	JP											
特願平7/255871	1995年10月3日(03.10.95)	JP											
特願平7/255872	1995年10月3日(03.10.95)	JP											
特願平7/255873	1995年10月3日(03.10.95)	JP											
<p>(54)Title: PREPREG FOR PRINTED WIRING BOARDS, RESIN VARNISH, RESIN COMPOSITION, AND LAMINATE FOR PRINTED WIRING BOARDS PRODUCED BY USING THESE SUBSTANCES</p> <p>(54)発明の名称 印刷配線板用プリプレグ、樹脂ワニス及び樹脂組成物とそれらを用いて作製される印刷配線板用積層板</p> <div data-bbox="470 1281 1104 1764"> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>Printed wiring boards improved in the workability in drilling and insulation characteristics are produced either by treating the surfaces of base materials or inorganic fillers with silicone oligomers having specified structures, particularly a three-dimensionally cross-linked silicone oligomer, or by using resin varnishes prepared either by compounding such a silicone oligomer with a resin varnish for impregnation of the base materials, or by dipping the inorganic fillers in a solution of such a silicone oligomer for surface treatment and then directly compounding resin materials with the solution.</p>													

(57) 要約

印刷配線板を作製するにあたり、基材や無機充填剤を特定構造のシリコンオリゴマー、特に3次元架橋したシリコンオリゴマーで表面処理することにより、或は、基材含浸用の樹脂ワニスにそのようなシリコンオリゴマーを配合したり、そのようなシリコンオリゴマーの溶液に無機充填剤を浸漬して表面処理し、次いでその処理液中に直接樹脂材料を配合することにより作製した樹脂ワニスを用いることにより、ドリル加工性、絶縁特性の向上した印刷配線板を作製する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GB	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GE	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BH	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ブルンジ	HU	ハンガリー	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
BS	ベラルーシ	IL	イスラエル		ヴァイア共和国	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MR	モリタニア	TR	トルコ
CH	スイス			MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CN	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CU	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CZ	キューバ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書

印刷配線板用プリプレグ、樹脂ワニス及び樹脂組成物とそれらを用いて作製される印刷配線板用積層板

5

技術分野

本発明は、多層印刷配線板を含む印刷配線板の製造に用いられるプリプレグ及び樹脂ワニスの製造方法に関する。また、本発明は、印刷配線板の製造に用いられる樹脂組成物に関する。更に、本発明は、上記方法によって得られるプリプレグ、樹脂ワニス又は上記樹脂組成物を用いて製造される印刷配線板用積層板に関する。

10

背景技術

電子機器の小型化・高性能化に伴い、印刷配線板に用いられる積層板においては、高多層化、薄型化、スルーホールの小径化及び穴間隔の減少などによる高密度化が進んでいる。このため、積層板の耐熱性やドリル加工性、絶縁特性等に対する要求はますます厳しくなっている。

15

積層板は、通常、基材に樹脂ワニスを含浸させ、乾燥させて得られるプリプレグを所定枚数積層し、片側または両側に金属箔を配置して平行熱盤で加熱加圧することにより製造される。また、多層印刷配線板は、通常、両側が金属箔である積層板に回路加工を施した内層用印刷配線板の両側にプリプレグを積層し、その外側に金属箔を配置して平行熱盤で加熱加圧することにより製造される。

20

耐熱性や絶縁特性を向上させる手法としては、従来から積層板用樹脂の高T_g（ガラス転移温度）化等による樹脂硬化物物性の改良が広く行われてきた。しかしながら、上記特性を十分に満足させるためには、樹脂の改良だけでは不十分となってきた。

25

また、樹脂の改良と並行して、基材／樹脂界面の接着性の向上を目的とした検討も古くから行われている。特に、積層板の耐湿耐熱性やドリル加工性、絶縁特性及び耐電食性は、この界面接着性の良否が直接影響するため、界面制御は非常

に重要な技術となっている。

- また、その他の解決策の一つとして、無機充填剤を併用する方法がある。無機充填剤は、増量剤としての効果だけでなく、寸法安定性や耐湿耐熱性等の向上効果も目的として使用されており、近年では特殊な充填剤を選択することにより、
- 5 高誘電率化や高放熱化、高強度化等の優れた機能を付与することも検討されている。しかし、通常、充填剤を樹脂ワニスに配合すると、充填剤は徐々に沈降しはじめるため、塗工時に再度攪拌等を行い、充填剤を分散させる必要がある。また、沈降が著しい場合には、充填剤が容器の底に溜まり、凝集等により固まってしまう、攪拌だけでは十分な分散は困難となる。また、プリプレグを製造する際
- 10 にも、充填剤はワニスタンクや含浸タンク等のワニスがたまる部分に沈降し、更にロール等にも徐々に付着する。このため、プリプレグの外観等は著しく低下する。また、充填剤の分散性が不均一となるため、積層板とした場合に基材と樹脂との界面、及び充填剤と樹脂との界面の接着性が低下し、ドリル加工性や絶縁特性等が低下してしまう。
- 15 基材／樹脂界面の接着性を向上させる手法としては、ガラス織布等の基材に予めカップリング剤等の表面処理剤による処理を施す方法が一般的である。表面処理された基材に樹脂ワニスを含浸させた後、樹脂が半硬化するように乾燥させることによりプリプレグを作製する。この乾燥工程で、基材表面の表面処理剤と樹脂の反応がある程度進行し、更に積層板や多層印刷配線板を成形する際の加熱時
- 20 にも進行して基材／樹脂間の接着性を高めている。この接着性を更に高めるための手段として、シラン系カップリング剤等の通常の表面処理剤が有する有機官能基の種類や数を調整し、樹脂との反応性を高める方法（特開昭63-230729号公報、特公昭62-40368号公報）があるが、樹脂との反応性を高くするだけでは界面にリジッドな薄い層ができるだけで、界面に生じる残留応力等の低減は困難であり、接着性の顕著な向上は期待できない。
- 25

界面の残留応力の低減も含めた改良手法としては、表面処理剤に加えて低応力化のために長鎖のポリシロキサンを併用するもの（特開平3-62845公報、特開平3-287869号公報）があるが、通常の処理条件では表面処理剤と長鎖ポリシロキサンの反応性が非常に低いこと、また一般的な長鎖ポリシロキサン

は基材と反応するアルコキシル基を有していないこと、長鎖ポリシロキサンが有するメチル基等の疎水性の影響によるプリプレグ基材への含浸性の低下等により、界面の高接着性を発現することは非常に困難である。

一方、充填剤の分散性を向上させる手法としては、カップリング剤等の表面処理剤により予め表面を処理した充填剤を用いる方法がある。しかしながら、処理充填剤はコストが高く、市販されている処理充填剤の種類も非常に限られているため、各種樹脂配合系に適した処理充填剤を選択するのは困難であった。一方、更なる機能性向上を目的として、樹脂材料への充填剤の配合量は増加する傾向にある。充填剤の配合量の増加に伴い、上記の沈降やロール等への付着はますます顕著となり、これまで以上に優れた分散性やチキソトロピー性が必要となる。これら特性を満足させることは、従来行われているカップリング剤による処理方法では困難となってきている。

また、充填剤を処理する場合、通常は表面処理剤の希釈溶液等への浸漬、又はスプレーによる希釈溶液の噴霧後、加熱乾燥させる。この乾燥工程は、次の2つの問題を持っている。一つは、カップリング剤がオリゴマー化して処理充填剤の表面に物理的吸着層を形成するということである。もう一つは、充填剤が凝集するため、樹脂ワニス等への配合時に微粉碎する必要がある、このため充填剤の表面には不均一な処理層が残ってしまう。物理的吸着層や不均一な処理層は、積層板とした場合に界面の接着性を低下させる。

また、樹脂ワニス配合時に、直接カップリング剤を添加する方法（特開昭61-272243号公報）がある。しかし、市販されている通常のカップリング剤では、やはりリジッドな薄い層の形成にとどまり、基板／樹脂界面の接着性の向上は不十分である。一方、この方法によれば、予め樹脂が配合されているため樹脂ワニスの粘度が高く、充填剤の凝集はある程度回避できる。しかし、充填剤／樹脂界面の接着性の観点からすると、カップリング剤が選択的に充填剤表面に均一に配向することができないため、十分な充填剤／樹脂界面の接着性を発現することができないという難点がある。

図1に、一般的なシラン系カップリング剤で表面処理された基材又は無機充填剤表面の理想的なモデル形態を示す。基材又は無機充填剤1の表面に化学的に吸

着したシリコン鎖 2（基材又は無機充填剤との化学的な結合によって吸着しているシリコン鎖）がある程度の層を形成し、樹脂層 4 との接着性を向上させている。3 は化学的に吸着したシリコン鎖 2 の層の外側で物理的に吸着されているシリコン鎖（基材又は無機充填剤との化学的な結合のないシリコン鎖）である。しかしながら、工業的に行われる基材や無機充填剤への表面処理は極めて短時間で行われるため、図 2 に示すように多くの欠陥を含んだ処理形態になっているといわれている。すなわち、化学的に吸着したシリコン鎖 2 も、基材又は無機充填剤 1 の表面を均一に覆うにはいたっておらず、樹脂層 4 へ溶け出しやすい物理的に吸着したシリコン鎖 3 も多く存在する。このような欠陥の多い化学的吸着層では、本来の接着性は期待できない。逆に物理的吸着層によって界面近傍の樹脂硬化物の不均一化や、低強度化による接着性の低下を引き起こす可能性が高い。

このような問題に対する対策として、特開平 1-204953 号公報には、無機充填剤と反応するトリアルコキシル基及び樹脂と反応する有機官能基を併せ持つ鎖状ポリシロキサンで表面処理を行う方法が記載されている。しかしながら、図 3 に示すように、鎖状ポリシロキサンの鎖を長くした場合、メチル基等の疎水性基の配向等により、化学的に吸着した長鎖ポリシロキサン鎖 6 が無機充填剤表面に横向きとなる可能性が高く、樹脂層 4 への鎖の入り込みは難しい。また、1 分子の数か所で無機充填剤に吸着するため、リジッドな層を形成しやすい。樹脂内に侵入しても、鎖の周りを樹脂が取り囲むため、鎖の長さに見合った界面の低応力化を実現するのは困難となる。また、物理的に吸着した長鎖ポリシロキサン鎖 7 は大きな環状鎖 5 を形成しやすく、樹脂硬化物の物性低下を引き起こしやすい。

25 発明の開示

本発明の目的は、基材や無機充填剤と樹脂との界面の接着性を向上させるための新たな手段を提供することにより、上記従来技術の問題点を解消し、ドリル加工性及び絶縁特性に優れた積層板や多層印刷配線板を製造することを可能にすることにある。

本発明者らは、基材や無機充填剤の表面処理剤として、基材や無機充填剤がその構造上、又は吸湿などにより表面に有する水酸基と反応する官能基を有するシリコンオリゴマーを用いることにより、あるいは、そのようなシリコンオリゴマーによって処理された無機充填剤を含む樹脂ワニスを新たな方法で作製することにより、上記従来技術の問題点を解決することができることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、基材を水酸基と反応する官能基を末端に1個以上有するシリコンオリゴマーで処理し、得られた処理基材に樹脂ワニスを含浸させた後乾燥することからなる印刷配線板用プリプレグの製造方法を提供するものである。

また、本発明は、上記の方法で得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより得られる印刷配線板用積層板（以下、積層板（a）と呼ぶことがある。）を提供するものである。

本発明は、更に、3官能性シロキサン単位（ $\text{R Si O}_{3/2}$ ）（式中、Rは有機基であり、シリコンオリゴマー中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。）及び4官能性シロキサン単位（ $\text{Si O}_{4/2}$ ）から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度が2～70であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコンオリゴマーを溶剤に溶解した処理液中で無機充填剤を表面処理し、次いで、その表面処理した無機充填剤が入った処理液に樹脂材料を直接配合することからなる印刷配線板用樹脂ワニスの製造方法を提供する。

また、本発明は、上記の方法で得られた印刷配線板用樹脂ワニスを含浸させた後乾燥させてプリプレグを製造し、得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより得られる印刷配線板用積層板（以下、積層板（b）と呼ぶことがある。）を提供する。

本発明は、更に、樹脂材料、及び、3官能性シロキサン単位（ $\text{R Si O}_{3/2}$ ）（式中、Rは有機基であり、シリコンオリゴマー中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。）及び4官能性シロキサン単位（ $\text{Si O}_{4/2}$ ）から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度が2～70で

あり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコンオリゴマーからなる印刷配線板用樹脂組成物（以下、印刷配線板用樹脂組成物（A）又は樹脂組成物（A）と呼ぶことがある。）を提供する。

- また、本発明は、基材に上記の印刷配線板用樹脂組成物（A）を含浸させた後
- 5 乾燥させてプリプレグを製造し、得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより得られる印刷配線板用積層板（以下、積層板（c）と呼ぶことがある。）を提供する。

- 本発明は、更に、樹脂材料、及び、シリコンオリゴマーで処理した無機充填剤からなり、該シリコンオリゴマーが3官能性シロキサン単位（ $\text{R Si O}_{3/2}$ ）
- 10 （式中、Rは有機基であり、シリコンオリゴマー中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。）及び4官能性シロキサン単位（ $\text{Si O}_{4/2}$ ）から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度が2～70であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコンオリゴマーである印刷配線板用樹脂組成物（以下、印刷配線板用樹脂組成物（B）又は樹脂組成物（B）と呼ぶことがある。）を提供する。
- 15

また、本発明は、基材に上記の印刷配線板用樹脂組成物（B）を含浸させた後乾燥させてプリプレグを製造し、得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより得られる印刷配線板用積層板（以下、積層板（d）と呼ぶことがある。）を提供する。

20

図面の簡単な説明

図1～図4は、各々、表面処理剤で表面処理した基材又は無機充填剤と樹脂との界面の状態を示す模式図である。

- 25 発明を実施するための最良の形態

印刷配線板用プリプレグの製造方法

本発明の印刷配線板用プリプレグの製造方法では、まず、基材を水酸基と反応する官能基を末端に1個以上有するシリコンオリゴマーで処理する。

本発明で用いられる基材は、金属張積層板や多層印刷配線板を製造する際に用

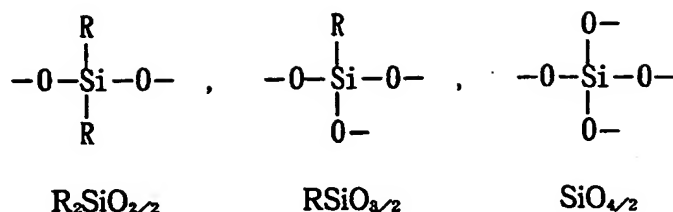
いられるものであれば特に制限されないが、通常、織布や不織布等の繊維基材が用いられる。繊維基材としては、例えば、ガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア、カーボン等の無機繊維や、アラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、セルロース等の有機繊維等、及びこれらの混抄系があり、特にガラス繊維の織布が好ましく用いられる。

これらシリコンオリゴマーで処理される基材の表面状態には特に制限はなく、通常のシラン系カップリング剤等を含んだ表面処理剤で処理されたものでもよいが、通常は、他の表面処理剤による処理を施されていないもので、基材表面にシリコンオリゴマーと反応する水酸基が存在する基材が好ましい。

基材の表面処理に用いられるシリコンオリゴマーとしては、末端に基材表面の水酸基と反応する官能基を1つ以上有していれば、その分子量や構造等に特に制限はない。シリコンオリゴマーが末端に有する基材表面の水酸基と反応する官能基としては、通常、炭素数1又は2のアルコキシル基やシラノール基等が好ましい。

また、シリコンオリゴマーとしては、2官能性シロキサン単位 ($R_2SiO_{2/2}$)、3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) (式中、Rは有機基、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数1又は2のアルキル基、フェニル基等の炭素数6~12のアリール基、ビニル基等であり、シリコンオリゴマー中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。) 及び4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度が2~70 (GPCによる重量平均分子量からの換算) のものが好ましい。重合度が70を超えるシリコンオリゴマーを用いると、表面処理の際に処理むらが起こり、耐熱性が低下することがある。

ここで、2官能性、3官能性、4官能性シロキサン単位を表す $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 、 $SiO_{4/2}$ は、それぞれ下記の構造を有する。



5

また、本発明に用いられるシリコンオリゴマーは予め3次元架橋していることが好ましく、従って、2官能性、3官能性及び4官能性シロキサン単位から選ばれるシロキサン単位少なくとも1種類からなるとともに、3官能性及び4官能性シロキサン単位から選ばれるシロキサン単位を少なくとも1種類有することが好ましい。例えば、3官能性シロキサン単位のみからなるもの、4官能性シロキサン単位のみからなるもの、2官能性シロキサン単位と3官能性シロキサン単位からなるもの、2官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるもの、3官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるもの、及び2官能性シロキサン単位と3官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるものが好ましい。また、全シロキサン単位中、4官能性シロキサン単位を15モル%以上、好ましくは20～60モル%含有することが好ましい。また、十分な3次元架橋構造によって基材表面を覆うためには、3官能性シロキサン単位及び/又は4官能性シロキサン単位を含有するシリコンオリゴマーの重合度が6～70であることが好ましく、より好ましくは10～50である。このようなシリコンオリゴマーは、例えば、所望のシロキサン単位に対応する1種以上のクロロ又はアルコキシシランを、水の存在下、酸触媒を用いて縮合させることにより合成することができる。縮合反応は、表面処理前にゲル状態とならない程度に行う。このためには、反応温度、反応時間、オリゴマー組成比、触媒の種類や量を変えて調整する。触媒としては、酢酸、塩酸、マレイン酸、リン酸等が好ましく用いられる。

25

シリコンオリゴマーの処理液や表面処理条件等の基材への処理方法は特に制限されないが、シリコンオリゴマーの基材に対する付着量は0.01～5重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.05～2.00重量%である。なお、本明細書中、表面処理剤の付着量とは、基材又は無機充填剤の重量に対するそれ

らに付着した表面処理剤の重量の割合を意味する。付着量が0.01重量%未満では界面接着性向上の効果は得にくく、5重量%を超えると耐熱性等が低下するおそれがある。

- また、基材を処理する際の処理液には、シリコンオリゴマーに加えて各種溶
- 5 剤やシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤等のカップリング剤を含めた添加剤を配合してもよい。シラン系カップリング剤としては、一般に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等のアミノシラン系、カチオニックシラン系、ビニルシラン系、アク
- 10 リルシラン系、メルカプトシラン系及びこれらの複合系等が挙げられる。チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート等が挙げられる。これらのカップリング剤は、任意の付着量で用いられる。また、シリコンオリゴマーで処理する前又は後の基材の表面に、更にシラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤による
- 15 表面処理を施してもよく、その際のシラン系カップリング剤等のカップリング剤の種類や処理条件は特に限定しないが、カップリング剤の付着量は5重量%以下、好ましくは0.01~5重量%が好ましい。また、これら成分の安定化等のために、処理液に酢酸、リン酸、マレイン酸、塩酸、硫酸等の酸を添加してもよい。酸の添加量には特に制限はないが、通常、処理液のpHが3~6となる量が
- 20 好適である。

- シリコンオリゴマーを用いて基材を処理する際のシリコンオリゴマーの処理液や処理条件は、特に制限されないが、通常は、シリコンオリゴマーを溶剤に溶解した溶液中に基材を浸漬した後、50~200℃、好ましくは80~150℃で、5~60分間、好ましくは10~30分間乾燥させる方法が好適で
- 25 ある。溶剤を使用する場合、その使用量に特に制限はないが、通常、シリコンオリゴマー等の固形分濃度が0.01~50重量%、好ましくは0.05~10重量%となる量が好適である。溶剤としては、特に制限はなく、例えば水、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤が好適に用いられる。

このようにして基材をシリコンオリゴマーで表面処理した後、処理基材に樹脂ワニスを含浸させ、次いで乾燥することにより、プリプレグを得る。

- 樹脂ワニスは、通常、樹脂、又は樹脂とその硬化剤を必須成分として含有する。必要に応じ、溶剤、樹脂と硬化剤との反応等を促進させるための硬化促進剤、無機充填剤等を含有してもよい。

- 本発明で用いるプリプレグ用の樹脂は特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、トリアジン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、これらの樹脂の変性樹脂等が用いられる。これら樹脂としては、通常、重量平均分子量が200~100,000、好ましくは200~10,000のものが好適に用いられる。エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が100~5,000、好ましくは150~600のものが好適に用いられる。また、これらの樹脂は2種類以上を併用してもよい。

- 硬化剤としては、従来公知の種々のものを使用することができ、例えば樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合には、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、フェノールノボラックやクレゾールノボラック等の多官能性フェノール等を挙げることができる。硬化促進剤の種類は特に限定するものではなく、例えばイミダゾール系化合物、有機リン系化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等が用いられ、2種以上を併用してもよい。

- 硬化剤及び硬化促進剤の配合量は、樹脂や硬化剤の種類及びそれらの組み合わせなどによって適宜選択される。通常、硬化剤は、樹脂100重量部に対して0.1~200重量部、好ましくは3.0~100重量部、硬化促進剤は、樹脂100重量部に対して0.01~10.0重量部、好ましくは0.1~5.0重量部用いられる。

- 溶剤としては特に限定はなく、例えばメタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤、ニトリル系溶剤などが用いられ、こ

れらは2種類以上を併用してもよく、混合溶剤として用いてもよい。

無機充填剤としては、特に制限はなく、例えば、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン、マイカ、炭酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、焼成クレー等のクレー、タルク、シリカ、ガラス短繊維やホウ酸アルミニウムや炭化ケイ素等の各種フィスカ等が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、数種類併用してもよく、配合量も特に限定するものではない。通常は、樹脂100重量部当たり、1.0~500重量部、好ましくは10~100重量部配合することが好適である。無機充填剤の形状、粒径についても特に制限はなく、通常、粒径0.01~50 μ m、好ましくは0.1~15.0 μ mのものが好適に用いられる。

前記各成分を配合して得られた樹脂ワニスを、上記処理基材に浸漬、塗布、噴霧等によって含浸させ、次いで乾燥させることにより印刷配線板用プリプレグを得る。乾燥温度、乾燥時間は、樹脂ワニスの成分により異なるが、通常、溶剤を用いた場合には溶剤が揮発可能な温度以上で80~200℃、好ましくは100~180℃の温度範囲で3~30分間、好ましくは5~15分間加熱して乾燥させる。

本発明の方法によるプリプレグの製法では、予め基材表面の水酸基と反応する官能基を末端に1個以上有するシリコンオリゴマーで表面処理した基材を用いている。従って、得られるプリプレグを用いて製造した積層板や多層印刷配線板において、従来のシラン系カップリング剤等による薄くてリジッドな処理剤層に対してシリコンオリゴマーが基材/樹脂の界面でクッション的な役割を果たし、界面に発生する歪みを緩和させ、樹脂が本来有している優れた接着性を発揮させることができる。

25 印刷配線板用積層板(a)

本発明の印刷配線板用積層板(a)は、上記の方法で得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより作製されたものである。

プリプレグを重ねたものの片面に金属箔を更に重ねて加熱加圧することによ

り、片面金属張り積層板が、両面に金属箔を重ねることにより、両面金属張り積層板が得られる。金属箔としては、印刷配線板に用いられるものであれば特に制限はなく、通常、銅箔が好適である。加熱温度は通常、150～200℃、圧力は通常1～10MPa、加熱加圧時間は通常30～150分が適当である。

- 5 図4に、本発明の方法によって得られるプリプレグ、特に、3官能性及び／又は4官能性シロキサン単位を有し、3次元架橋しているシリコンオリゴマーを用いて作製したプリプレグを用いて作製した積層板中の、基材1と樹脂層4との界面の状態を示す模式図を示す。3次元架橋したシリコンオリゴマー8が基材1の表面に均一に化学的に吸着して基材表面を十分に覆い、基材／樹脂層の界面
- 10 でクッション的な役割をはたし、界面に発生する歪みを緩和させ、樹脂が本来有している優れた接着性を引き出す。

印刷配線板用樹脂ワニスの製造方法

- 本発明の樹脂ワニスの製造方法は、上記シリコンオリゴマーのうち、特に3
- 15 官能性シロキサン単位 ($\text{RSiO}_{3/2}$) (式中、Rは有機基であり、シリコンオリゴマー中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。) 及び4官能性シロキサン単位 ($\text{SiO}_{4/2}$) から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度が2～70であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコンオリゴマーを溶剤に溶解した処理液中で無機充填剤を表面処理し、次いで、その表面処理した無機充填剤が入った処理液に樹脂材料を直接配合することを特徴とする。
- 20

- この方法に用いられるシリコンオリゴマーは、通常、3次元架橋しているものである。例えば、3官能性シロキサン単位のみからなるもの、4官能性シロキサン単位のみからなるもの、2官能性シロキサン単位と3官能性シロキサン単位
- 25 からなるもの、2官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるもの、3官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるもの、及び2官能性シロキサン単位と3官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるものが好ましい。また、全シロキサン単位中、4官能性シロキサン単位を15モル%以上、好ましくは20～60モル%含有することが好ましい。また、十分

な3次元架橋構造によって無機充填剤表面を覆うためには、3官能性シロキサン単位及び／又は4官能性シロキサン単位を含有するシリコンオリゴマーの重合度が6～70であることが好ましく、より好ましくは10～50である。

また、本発明においては、表面処理剤として、上記シリコンオリゴマーと共に、従来のカップリング剤を併用してもよい。そのようなカップリング剤としてはシラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等が用いられ、シラン系カップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等のアミノシラン系、カチオニックシラン系、ビニルシラン系、アクリルシラン系、メルカプトシラン系及びこれらの複合系等が好適に用いられる。チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート等が好適に用いられる。これらは1種単独で、又は2種以上を所望の配合量で組み合わせて用いることができる。

上記のカップリング剤とシリコンオリゴマーとを併用する場合には、その割合には特に制限はなく、両方の特性を発揮させるためには、通常、カップリング剤：シリコンオリゴマーの重量比を0.001：1～1：0.001、好ましくは0.001：1～1：1とすることが好適である。

また、本発明の直接配合法によれば、表面処理剤として従来のカップリング剤のみを用いた場合にも、その分散性をある程度向上させることができる。

これら処理液の調製に用いられる溶剤としては特に限定はなく、例えばメタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤、ニトリル系溶剤、水などが用いられ、これらは2種類以上を併用してもよく、混合溶剤として用いてもよい。また、処理液の固形分濃度は特に制限はなく、表面処理剤の種類や無機充填剤への所望の付着量等により適宜変更できるが、通常、0.1～50重量%、好ましくは0.1～20重量%とすることが好適である。

0. 1重量%未満であると表面処理の効果が発現しにくくなることがあり、50重量%を超えると、耐熱性等が低下しやすくなることがある。

本発明で用いる無機充填剤は特に制約はなく、好ましい例としては、先に例示したものなどが挙げられる。

- 5 本発明の方法は、無機充填剤を上記処理液中で処理後、乾燥工程を経ないでそのまま樹脂材料を配合し、樹脂ワニスにすることを特徴としている。その際、処理温度や処理時間等に制限はなく、無機充填剤や表面処理剤の種類及び所望の付着量等により適宜調整できるが、通常は室温～80℃で30分以上、好ましくは30～120分間処理することが好ましい。

- 10 本発明で用いる樹脂材料は特に限定されず、通常は先に例示した樹脂、又は樹脂とその硬化剤からなるものなどが挙げられる。樹脂は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、また、必要に応じて硬化促進剤等を併用してもよい。このような樹脂材料を処理無機充填剤を含有する処理液中に、直接配合し、溶解させる。

- 15 なお、硬化促進剤としては、従来公知の種々のものを使用することができ、好適なものとしては先に例示したものなどが挙げられる。また、樹脂ワニス中の樹脂、無機充填剤、硬化剤、硬化促進剤の好ましい配合量も上記のとおりである。

また、上記処理剤に樹脂材料を配合して樹脂ワニスを作製する際には、更に溶剤を添加して不揮発分濃度を調整してもよい。溶剤としては特に限定はなく、例

- 20 えば、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、N、N-ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール等が用いられ、これらは2種類以上を混合して用いてもよい。溶剤の使用量には特に制限はないが、通常、不揮発分濃度が20～90重量%、好ましくは50～80重量%となる量で用いることが好
25 適である。

本発明の印刷配線板用樹脂ワニスの製造方法によれば、無機充填剤の表面を処理した無機充填剤入り処理液に直接樹脂材料を配合していることから、無機充填剤を処理した後の乾燥工程がなく、従って、無機充填剤の凝集等がなく樹脂ワニス中に均一に分散し、無機充填剤表面には均一な表面処理剤層が形成され、かつ

樹脂との相溶性が向上する。このため、充填剤の更なる高充填化も可能であり、また、界面の接着性に影響する従来のカップリング剤のオリゴマー化による物理的吸着層の形成がおこらず、また、不均一な表面処理層の存在もない。また、プリプレグ製造時にワニスタンク等での無機充填剤の沈降やロールへの巻きつきなどもなく、外観が良好なプリプレグが得られる。さらに、積層板成形時には界面の接着性が向上し、ドリル加工性や耐電食性等の絶縁特性に優れた積層板を得ることができる。本発明によって得られる樹脂ワニスを用いて作製した積層板中の無機充填剤／樹脂界面の状態も、先に説明したとおり、図4に示す状態となっている。

10

印刷配線板用積層板 (b)

本発明の印刷配線板用積層板 (b) は、基材に上記の方法で得られた印刷配線板用樹脂ワニスを含浸させた後乾燥させてプリプレグを製造し、得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより作製されたものである。

15

樹脂ワニスの基材への含浸方法としては特に制限はなく、浸漬、塗工、噴霧などにより行うことができる。基材としては、金属張り積層板や多層印刷配線板を製造する際に用いられるものであれば特に制限はなく、先に例示したものなどが好適に用いられる。特にガラス繊維の織布や不織布が好ましく用いられる。

20 基材に樹脂ワニスを含浸させた後、乾燥炉中などで通常80～200℃、好ましくは100～180℃の温度で3～30分、好ましくは5～15分間乾燥させることにより、プリプレグが得られる。

得られたプリプレグを複数枚重ね、その片面又は両面に金属箔を配置し、加熱加圧することにより、本発明の印刷配線板用片面金属張り積層板又は両面金属張り積層板 (b) が得られる。加熱温度は通常、150～200℃、圧力は通常1
25 ～10MPaが、時間は通常30～150分間が適当である。

印刷配線板用樹脂組成物 (A)

本発明の樹脂組成物 (A) は、樹脂材料と、3官能性シロキサン単位 (R

$\text{SiO}_{3/2}$) (式中、Rは有機基であり、シリコンオリゴマー中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。) 及び4官能性シロキサン単位 ($\text{SiO}_{4/2}$) から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度が2~70であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコン

5 オリゴマーからなるものである。

樹脂材料としては、通常、樹脂、又は樹脂とその硬化剤からなるものが用いられる。樹脂としては特に制限はなく、先に例示したものなどが挙げられ、また、硬化剤としても先に例示したものなどが挙げられる。また、必要に応じ、硬化促進剤を併用してもよい。硬化促進剤の例としても、先に例示したものなどが挙げ

10 られる。硬化剤及び硬化促進剤の配合量もそれらと樹脂との組み合わせなどに応じて、適宜選択される。好ましい配合量は、先に記載したとおりである。

本発明の樹脂組成物(A)に用いられる上記シリコンオリゴマーは、通常、3次元架橋しているものである。

例えば、3官能性シロキサン単位のみからなるもの、4官能性シロキサン単位のみからなるもの、2官能性シロキサン単位と3官能性シロキサン単位からなるもの、2官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるもの、3官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるもの、及び2官能性シロキサン単位と3官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるものが好ましい。また、全シロキサン単位中、4官能性シロキサン単位を15モル%以上、好ましくは20~60モル%含有することが好ましい。また、十分な3次元架橋構造によって基材表面を覆うためには、3官能性シロキサン単位及び/又は4官能性シロキサン単位を含有するシリコンオリゴマーの重合度が6~70であることが好ましく、より好ましくは10~50である。シリコンオリゴマーの重合度が70を超えると、基材表面に形成される表面処理剤層にむらが生じることがある。

25 ことがある。

シリコンオリゴマーの配合量は特に制限されないが、樹脂固形分100重量部に対して0.1~50重量部とすることが好ましく、より好ましくは0.1~20重量部である。0.1重量部未満では、界面接着性向上の効果が不十分となることがあり、50重量部を超えると、耐熱性等が低下することがある。

- また、シリコンオリゴマーに加えて、各種カップリング剤等を含めた添加剤を配合してもよい。カップリング剤としては、先に例示したシラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等が好適に用いられる。このようなカップリング剤を配合する場合、その量には特に制限はないが、通常、樹脂固形分 100 重量部に対して 0.001～50 重量部、好ましくは 0.001～20 重量部とすることが好適である。

本発明においては、さらに無機充填剤を配合することも可能である。無機充填剤としては特に制約はなく、先に例示したようなものが挙げられる。その配合量も特に制限はなく、好ましい範囲も先に記載したとおりである。

- 10 本発明の樹脂組成物（A）は、各種の形態で使用されるが、樹脂ワニスとして基材に塗布、含浸する際には、溶剤に溶解希釈した溶液として使用してもよい。溶剤としては特に限定はなく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、N，N-ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール、水
- 15 等が用いられ、これらは2種類以上を混合して用いてもよい。溶剤の使用量には特に制限はないが、通常、不揮発分濃度が20～90重量%、好ましくは50～80重量%となる量で用いることが好適である。

印刷配線板用積層板（c）

- 20 本発明の印刷配線板用積層板（c）は、基材に上記の印刷配線板用樹脂組成物（A）を含浸させた後乾燥させてプリプレグを製造し、得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより作製されたものである。

- 樹脂組成物（A）の基材への含浸方法としては特に限定はなく、通常、溶剤や
- 25 必要に応じてその他の添加剤を配合して樹脂ワニスを調製し、樹脂ワニスを基材に浸漬、塗工、噴霧などの方法によって含浸させることにより行われる。基材としては、金属張り積層板や多層印刷配線板を製造する際に用いられるものであれば特に制限はなく、先に例示したものなどが好適に用いられる。特にガラス繊維の織布や不織布が好ましく用いられる。

基材に樹脂ワニスを含浸させた後、乾燥炉中などで通常80～200℃（溶剤を用いた場合は溶剤の揮発可能な温度以上）、好ましくは100～180℃の温度で、3～30分間、好ましくは5～15分間乾燥させることにより、プリプレグが得られる。

- 5 得られたプリプレグを複数枚重ね、プリプレグを重ねたものの片面、又は両面に金属箔を更に重ねて加熱加圧することにより、本発明の片面又は両面金属張り積層板（c）が得られる。加熱加圧してもよく、その場合には片面又は両面金属張り積層板が得られる。加熱温度は通常、150～200℃、圧力は通常1～10MPa、加熱加圧時間は30～150分間が適当である。

- 10 本発明の樹脂組成物（A）には、基材や無機充填剤表面の水酸基と反応する官能基を末端に有し、3次元架橋したシリコンオリゴマーが配合されているので、これを用いて作製された積層板や多層印刷配線板中の基材／樹脂界面及び無機充填剤／樹脂には、従来のシラン系カップリング剤等による薄くてリジッドな表面処理剤層ではなく、架橋シリコンオリゴマーが形成するクッション的な役割を果たす表面処理剤層が形成されている。従って、この表面処理剤層が界面に発生する歪みを緩和させ、樹脂が本来有している優れた接着性を引き出す機能を実現している。従って、本発明の樹脂組成物（A）を用いて作製した積層板や多層印刷配線板は、優れたドリル加工性及び絶縁特性等を発現することができる。

- 20 本発明の樹脂組成物（A）を用いて作製した積層板中の基材／樹脂界面、無機充填剤／樹脂界面の状態も、先に説明したとおり、図4に示す状態となっている。

印刷配線板用樹脂組成物（B）

- 25 本発明の印刷配線板用樹脂組成物（B）は、樹脂材料と無機充填剤を必須成分とするものであるが、その無機充填剤として、3官能性シロキサン単位（ $\text{R-SiO}_{3/2}$ ）（式中、Rは有機基であり、シリコンオリゴマー中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。）及び4官能性シロキサン単位（ $\text{SiO}_{4/2}$ ）から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度が2～70であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコン

オリゴマーで表面処理された無機充填剤を用いていることを特徴とする。

上記のようなシリコンオリゴマーは、通常、3次元架橋しているものである。例えば、3官能性シロキサン単位のみからなるもの、4官能性シロキサン単位のみからなるもの、2官能性シロキサン単位と3官能性シロキサン単位からなるもの、2官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるもの、3官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるもの、及び2官能性シロキサン単位と3官能性シロキサン単位と4官能性シロキサン単位からなるものが好ましい。また、全シロキサン単位中、4官能性シロキサン単位を15モル%以上、好ましくは20～60モル%含有することが好ましい。また、十分な3次元架橋構造によって無機充填剤表面を覆うためには、3官能性シロキサン単位及び/又は4官能性シロキサン単位を含有するシリコンオリゴマーの重合度が6～70であることが好ましく、より好ましくは10～50である。シリコンオリゴマーの重合度が70を超えると、無機充填剤の表面処理時に、処理むらが生じることがある。

15 本発明で用いる無機充填剤は、特に制限はなく、先に例示したものなどが好適に用いられる。それら無機充填剤を数種類併用してもよく、また、その際の配合量も特に限定するものではない。

無機充填剤に対するシリコンオリゴマーの処理方法は特に限定するものではなく、シリコンオリゴマーを直接添加する乾式法や、希釈処理液を用いた湿式
20 法等が好適である。また、無機充填剤へのシリコンオリゴマーの付着量も特に制限されないが、無機充填剤重量の0.01～5重量%が通常好適であり、好ましくは0.01～2.00重量%である。0.01重量%未満では界面接着性向上の効果が不十分となることがあり、5重量%を超えると耐熱性等が低下することがある。

25 また、シリコンオリゴマーに加えて各種カップリング剤等を含めた添加剤を併用して表面処理を行ってもよい。カップリング剤としては、先に例示したようなシラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤などが好適である。添加剤は何種類を併用してもよく、その配合量も特に制限はない。カップリング剤を併用する場合、通常、カップリング剤：シリコンオリゴマー＝0.001：

1～1：0.001重量比、好ましくは0.001：1～1：1重量比となる量で用いることが好ましい。

表面処理に際し、希釈処理液を用いた湿式法を採用する場合、溶剤としては例えば、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコールモノ
5 メチルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、N，N－ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤、ニトリル系溶剤、水などが好適に用いられる。溶剤を使用する場合、その使用量に特に制限はないが、通常、シリコンオリゴマー等の不揮発分濃度が
10 0.01～50重量%、好ましくは0.05～10重量%となる量が好適である。乾式法や湿式法によりシリコンオリゴマーや必要に応じてカップリング剤を無機充填剤表面に付着させた後、通常、50～200℃、好ましくは80～150℃で、5～60分間、好ましくは10～30分間加熱して乾燥させる。

本発明で用いる樹脂材料は、特に制限はなく、通常、先に例示したような樹脂
15 を、必要に応じて硬化剤、硬化促進剤等と併用して用いる。

硬化剤、硬化促進剤の例としては、先に例示したものなどが好適に用いられる。また、これらも適宜2種以上を併用して用いてもよい。硬化剤及び硬化促進剤の配合量もそれらと樹脂との組み合わせなどに応じて、適宜選択される。好ましい配合量は、先に記載したとおりである。

20 本発明の樹脂組成物（B）における処理無機充填剤と樹脂材料との割合は、通常、樹脂100重量部に対して、処理無機充填剤1.0～500重量部とすることが好ましく、より好ましくは10～100重量部とする。

本発明の樹脂組成物（B）は、各種の形態で使用されるが、樹脂ワニスとして基材に塗布、含浸する際には、溶剤に溶解希釈した溶液として使用してもよい。

25 溶剤としては特に限定はなく、例えばメタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、N，N－ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤、ニトリル系溶剤などが用いられ、こ

れらは2種類以上を併用してもよく、混合溶剤として用いてもよい。

溶剤を用いる場合、その使用量に特に制限はないが、通常、不揮発分濃度が20～90重量%、好ましくは50～80重量%となる量で用いることが好適である。

5

印刷配線板用積層板(d)

本発明の印刷配線板用積層板(d)は、基材に上記の印刷配線板用樹脂組成物(B)を含浸させた後乾燥させてプリプレグを製造し、得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することに

10 より作製されたものである。

樹脂組成物(B)の基材への含浸方法としては特に限定はなく、通常、溶剤や必要に応じてその他の添加剤を配合して樹脂ワニスを調製し、樹脂ワニスを基材に浸漬、塗工、噴霧などの方法によって含浸させることにより行われる。基材としては、金属張り積層板や多層印刷配線板を製造する際に用いられるものであれば特に制限はなく、先に例示したものなどが好適に用いられる。特にガラス繊維の織布や不織布が好ましく用いられる。

15

基材に樹脂ワニスを含浸させた後、乾燥炉中などで通常80～200℃(溶剤を用いた場合は溶剤の揮発可能な温度以上)、好ましくは100～180℃の温度で、3～30分間、好ましくは5～15分間乾燥させることにより、プリプレ

20 グが得られる。

得られたプリプレグを複数枚重ね、その片面又は両面に金属箔を配置し、加熱加圧することにより、本発明の積層板(d)が得られる。片面に金属箔を配置した場合には片面金属張り積層板が、両面に金属箔を配置した場合には両面金属張り積層板が得られる。加熱温度は通常、150～200℃、圧力は通常1～

25 10MPa、加熱加圧時間は通常30～150分が適当である。

本発明の樹脂組成物(B)には、無機充填剤表面の水酸基と反応する官能基を末端に有し、3次元架橋したシリコンオリゴマーが配合されているので、これを用いて作製された積層板や多層印刷配線板中の無機充填剤/樹脂界面には、従来のシラン系カップリング剤等による薄くてリジッドな表面処理剤層ではなく、

- 架橋シリコンオリゴマーが形成するクッション的な役割を果たす表面処理剤層が形成されている。従って、この表面処理剤層が無機充填剤／樹脂界面に発生する歪みを緩和させ、樹脂が本来有している優れた接着性を引き出す機能を果たしている。従って、本発明の樹脂組成物（B）を用いて作製した積層板や多層印刷配線板は、優れたドリル加工性及び絶縁特性を発現することができる。

本発明の樹脂組成物（B）を用いて作製した積層板中の無機充填剤／樹脂界面の状態も、先に説明したとおり、図4に示す状態となっている。

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

10

（I）印刷配線板用プリプレグの製造方法及びこのプリプレグを用いて作製した積層板の実施例、及び、比較例

実施例 I-1

- 15 攪拌装置、コンデンサー及び温度計を備えたガラスフラスコに、テトラメトキシシラン40 g及びメタノール93 gを配合した溶液を入れ、次いで、酢酸0.47 g及び蒸留水18.9 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が20（GPCによる重量平均分子量から換算、以下同じ）のシリコンオリゴマーを合成した。得られたシリコンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び／又はシラノール基を有するものである。
- 20 得られたシリコンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の処理液を作製した。

実施例 I-2

- 25 実施例 I-1と同様の装置を用い、トリメトキシメチルシラン40 gとメタノール93 gを配合した溶液に、酢酸0.53 g及び蒸留水15.8 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が15のシリコンオリゴマーを合成した。得られたシリコンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び／又はシラノール基を有するものである。

得られたシリコンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の

処理液を作製した。

実施例 I - 3

- 実施例 I - 1 と同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン 34 g、テトラ
- 5 メトキシシラン 8 g 及びメタノール 98 g を配合した溶液に、酢酸 0.60 g 及び蒸留水 14.0 g を添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が28のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。
- 10 得られたシリコーンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の処理液を作製した。

実施例 I - 4

- 実施例 I - 1 同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン 20 g、テトラ
- 15 トキシシラン 25 g 及びメタノール 105 g を配合した溶液に、酢酸 0.60 g 及び蒸留水 17.8 g を添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が30のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。
- 20 得られたシリコーンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の処理液を作製した。

実施例 I - 5

- 実施例 I - 1 と同様の装置を用い、トリメトキシメチルシラン 20 g、テトラ
- 25 メトキシシラン 22 g 及びメタノール 98 g を配合した溶液に、酢酸 0.52 g 及び蒸留水 18.3 g を添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が25のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

得られたシリコンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の処理液を作製した。

実施例 I - 6

- 5 実施例 I - 1 と同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン10 g、トリメトキシメチルシラン10 g、テトラメトキシシラン20 g及びメタノール93 gを配合した溶液に、酢酸0.52 g及び蒸留水16.5 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が23のシリコンオリゴマーを合成した。得られたシリコンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメト
- 10 キシ基及び又はシラノール基を有するものである。

得られたシリコンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の処理液を作製した。

実施例 I - 7

- 15 実施例 I - 4 で得られたシリコンオリゴマー溶液に、シラン系カップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187、日本ユニカー（株）製）とメタノールを加えて、固形分1重量%（シリコンオリゴマー：A-187=1：0.5重量比）の処理液を作製した。

20 実施例 I - 8

- 実施例 I - 4 で得られたシリコンオリゴマー溶液に、シラン系カップリング剤としてN- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩（商品名：SZ-6032、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）とメタノールを加え、固形分1重量%（シリコンオリゴ
- 25 マー：SZ-6032=1：0.5重量比）の処理液を作製した。

次に、実施例 I - 1 ~ 8 で作製した処理液に、ガラス繊維基材として400℃で24時間熱処理脱脂した厚さ0.2 mmのガラス布を浸漬した後、120℃で30分間加熱乾燥し、シリコンオリゴマー、又はシリコンオリゴマーとカッ

プリング剤を表面に付着させたガラス布を得た。シリコンオリゴマーの付着量は0.08～0.11重量%であった。

実施例 I-9

- 5 実施例 I-4 の処理液で処理したガラス布（シリコンオリゴマー付着量：0.08重量%）に、シラン系カップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187、日本ユニカー（株）製）を固形分で0.5重量%、酢酸を0.5重量%含有する水溶液で更に浸漬処理を施し、120℃で30分間加熱乾燥し、シリコンオリゴマー及びシラン系カップリン
- 10 グ剤で表面処理されたガラス布を得た。シラン系カップリング剤の付着量は0.05重量%であった。

実施例 I-10

- 上記の操作により実施例 I-4 の処理液で処理したガラス布（シリコンオリ
- 15 ゴマー付着量：0.08重量%）に、シラン系カップリング剤としてN- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩（商品名：SZ-6032、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）を固形分で0.5重量%、酢酸を0.5重量%含有する水溶液で更に浸漬処理を施し、120℃で30分間加熱乾燥し、シリコンオリゴマー及びシ
- 20 ラン系カップリング剤で表面処理されたガラス布を得た。シラン系カップリング剤の付着量は0.04重量%であった。

実施例 I-11

- ガラス繊維基材として、400℃で24時間熱処理脱脂した厚さ0.2mmの
- 25 ガラス布を用い、これを、シラン系カップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187、日本ユニカー（株）製）を含有する実施例 I-9 で用いたと同じ水溶液で浸漬処理し、120℃で30分間加熱乾燥し、カップリング剤が0.1重量%付着したカップリング剤処理済ガラス布を得た。このガラス布を実施例 I-4 で作製した処理液に浸漬後、120℃で

30分間加熱乾燥し、シリコンオリゴマーを更に表面に付着させたガラス布を得た。シリコンオリゴマーの付着量は0.04重量%であった。

実施例 I-12

- 5 ガラス繊維基材として、400℃で24時間熱処理脱脂した厚さ0.2mmのガラス布を用い、これを、シラン系カップリング剤としてN-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩(商品名:SZ-6032、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)を含有する実施例I-10で用いたと同じ水溶液で浸漬処理し、120℃で30分間加熱
- 10 乾燥し、カップリング剤が0.1重量%付着したカップリング剤処理済ガラス布を得た。このガラス布を実施例I-4で作製した処理液に浸漬後、120℃で30分間加熱乾燥し、シリコンオリゴマーを更に表面に付着させたガラス布を得た。シリコンオリゴマーの付着量は0.03重量%であった。

15 比較例 I-1

ガラス繊維基材として、実施例I-11で使用したγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(商品名:A-187、日本ユニカー(株)製)が0.1重量%付着した厚さ0.2mmのガラス布を用いた。

20 比較例 I-2

ガラス繊維基材として、実施例I-12で使用したN-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩(商品名:SZ-6032、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)が0.1重量%付着した厚さ0.2mmのガラス布を用いた。

25

比較例 I-3

シリコンオリゴマー処理液のかわりに、エポキシ変性シリコンオイル(商品名:KF101、信越化学工業(株)製)を固形分で1.0重量%含有するメタノール溶液を作製し、この処理液にガラス繊維基材として400℃で24時間

熱処理脱脂した厚さ0.2mmのガラス布を浸漬後、120℃で30分間加熱乾燥し、シリコンオイルを表面に付着させたガラス布を得た。シリコンオイルの付着量は0.12重量%であった。

- 5 実施例I-1~12、比較例I-1~3で得られたガラス布に、以下に示すエポキシ樹脂ワニスを含浸させた後、140℃で5~10分間加熱乾燥し、樹脂分41重量%のプリプレグを得た。このプリプレグを4枚重ね、その両側に厚みが35 μ mの銅箔を重ね、170℃、90分、4.0MPaのプレス条件で加熱加圧を行い、両面銅張積層板を作製した。

10

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量：530）：100重量部

ジシアンジアミド：4重量部

2-エチル-4-メチルイミダゾール：0.5重量部

15

上記化合物をメチルエチルケトン/エチレングリコールモノメチルエーテル（重量比1/1）混合溶剤に溶解し、不揮発分70重量%の樹脂ワニスを作製し、上記エポキシ樹脂ワニスとして使用した。

- 得られた両面銅張積層板について、ドリル加工性、吸水率、はんだ耐熱性及び
20 絶縁抵抗を評価した。その結果を表I-1に示す。

25

表I-1 積層板の特性

項目	ドリル加工性 (クラック率)	吸水率 (重量%)	はんだ 耐熱性	絶縁抵抗 (Ω)	
				常態	PCT5h 後
実施例 I-1	20	0.72	OK	6.1×10^{15}	6.7×10^{13}
実施例 I-2	25	0.70	OK	6.4×10^{15}	6.9×10^{13}
実施例 I-3	27	0.70	OK	7.3×10^{15}	7.2×10^{13}
実施例 I-4	23	0.68	OK	7.0×10^{15}	6.9×10^{13}
実施例 I-5	22	0.71	OK	6.2×10^{15}	7.0×10^{13}
実施例 I-6	19	0.69	OK	6.9×10^{15}	7.3×10^{13}
実施例 I-7	28	0.61	OK	7.1×10^{15}	7.1×10^{13}
実施例 I-8	26	0.62	OK	7.2×10^{15}	7.2×10^{13}
実施例 I-9	22	0.65	OK	7.5×10^{15}	7.4×10^{13}
実施例 I-10	21	0.66	OK	8.0×10^{15}	7.5×10^{13}
実施例 I-11	30	0.70	OK	6.8×10^{15}	7.0×10^{13}
実施例 I-12	29	0.72	OK	7.0×10^{15}	7.1×10^{13}
比較例 I-1	48	0.69	OK	7.6×10^{15}	8.5×10^{12}
比較例 I-2	45	0.71	OK	8.1×10^{15}	1.5×10^{13}
比較例 I-3	63	1.05	NG	5.5×10^{14}	5.5×10^{11}

試験方法は以下の通りである。耐電食性試験を除いて、試験片はすべて銅箔をエッチングにより全面除去したものを使用した。

ドリル加工性： $\phi 0.4$ mm のドリルを用いて、回転数：80, 000 rpm、送り速度：3, 200 mm/min で穴開けを行い、基材／樹脂界面の剥離等による穴壁クラックを評価した。穴壁クラックは、穴あけした試験片をレッドチェック液で1時間煮沸後、顕微鏡による表面観察より、穴面積に対して穴回りにしみ込んだ面積の割合を画像処理装置で測定した（20穴の平均）。単位：%

吸水率：常態及びプレッシャークッカーテスター（条件：121℃、2気圧）

中に2時間保持した後の重量差より算出した。単位：重量%

はんだ耐熱性：プレッシャークッカーテスター（条件：121℃、2気圧）中に2時間保持した後、260℃のはんだに20秒間浸漬し、外観を目視で調べた。表中、OKはミーズリング及びふくれがないことを意味する。

- 5 絶縁抵抗：常態及びプレッシャークッカーテスター（条件：121℃、2気圧）中に5時間保持した後、500V／1分印加後の絶縁抵抗を測定した。単位：Ω

また、実施例I-1及び比較例I-2について耐電食性の試験を行った。

- 10 耐電食性試験：基板に直径0.4mmのドリルを用いて横方向に50穴（穴間ピッチ1.0mm）を一行として縦方向に穴間ピッチ0.7mmの間隔で6列の合計300穴のスルーホールを明け、常法に従い無電解めっきと電気めっきにより、銅の厚み35μmのスルホールメッキを行った。そしてフォトリソグラフィによりランド径が0.6mmでライン幅が0.1mmとなるように配線を形成し、横方向50穴のスルーホール間をクランク状に結合し、一行おきに配線を
- 15 連結し、その一組を+電極、もう一組を-電極とし、85℃／85%RHの条件で1.00Vを印加した。

比較例I-2は約1200時間でCAF（CONDUCTIVE ANODIC FILAMENT）による導通破壊が起こったが、実施例I-1では1500時間後も $10^{10}\Omega$ 以上の絶縁抵抗値を有していた。

- 20 以上の結果から、実施例I-1～12で得られた銅張積層板では、はんだ耐熱性等の低下がなく、ドリル加工時の内壁クラックが少なく、吸湿後の絶縁抵抗の低下も小さく、耐電食性が向上していることがわかる。

- 本発明の方法で作製した印刷配線板用プリプレグは、積層板とした場合に、これまでの積層板が有する特性を下げることなく、ドリル加工性や耐電食性等の絶縁特性を向上させることができる。
- 25

（II）印刷配線板用樹脂ワニスの製造方法及びこの樹脂ワニスを用いて作製した積層板の実施例、参考例及び比較例

参考例II-1

攪拌装置、コンデンサー及び温度計を備えたガラスフラスコに、シラン系カップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187、日本ユニカー（株）製）とメチルエチルケトンを加えて、固形分10重量%の処理液を作製した。この処理液に焼成クレー（平均粒径：1.2 μ m）を
5 樹脂固形分に対して50重量%の量で添加し、室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。

参考例Ⅱ-2

攪拌装置、コンデンサー及び温度計を備えたガラスフラスコに、シラン系カップリング剤としてN- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩（商品名：SZ-6032、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）とメチルエチルケトンを加えて、固形分10重量%の処理液を作製した。この処理液に焼成クレーを樹脂固形分に対して50重量%添加し、室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製し
15 た。

参考例Ⅱ-3

攪拌装置、コンデンサー及び温度計を備えたガラスフラスコに、チタネート系カップリング剤としてイソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート（商品名：KR46B、味の素株式会社製）とメチルエチルケトンを加えて、固形分10重量%の処理液を作製した。この処理液に焼成クレーを樹脂固形分に対して50重量%添加し、室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。

25 実施例Ⅱ-1

攪拌装置、コンデンサー及び温度計を備えたガラスフラスコに、テトラメトキシシラン40g及びメタノール93gを配合した溶液を入れ、酢酸0.47g及び蒸留水18.9を添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が20（GPCによる重量平均分子量から換算、以下同じ）のシリコンオリゴ

マーを合成した。得られたシリコンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

このシリコンオリゴマー溶液にメチルエチルケトンを加え、固形分10重量%の処理液を作製した。この処理液に焼成クレーを樹脂固形分に対して50重量%添加して室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。

実施例Ⅱ-2

実施例Ⅱ-1と同様の装置を用い、トリメトキシメチルシラン40g及びメタノール93gを配合した溶液に、酢酸0.53g及び蒸留水15.8gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が15のシリコンオリゴマーを合成した。得られたシリコンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

このシリコンオリゴマー溶液にメチルエチルケトンを加え、固形分10重量%の処理液を作製した。この処理液に焼成クレーを樹脂固形分に対して50重量%添加して室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。

実施例Ⅱ-3

実施例Ⅱ-1と同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン34g、テトラメトキシシラン8g及びメタノール98gを配合した溶液に、酢酸0.60g及び蒸留水14.0gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が28のシリコンオリゴマーを合成した。得られたシリコンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

このシリコンオリゴマー溶液にメチルエチルケトンを加え、固形分10重量%の処理液を作製した。この処理液に焼成クレーを樹脂固形分に対して50重量%添加して室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。

実施例Ⅱ－４

実施例Ⅱ－１と同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン 20 g、テトラメトキシシラン 25 g 及びメタノール 105 g を配合した溶液に、酢酸 0.60 g 及び蒸留水 17.8 g を添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が30のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

このシリコーンオリゴマー溶液にメチルエチルケトンを加え、固形分10重量%の処理液を作製した。この処理液に焼成クレーを樹脂固形分に対して50重量%添加して室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。

実施例Ⅱ－５

15 実施例Ⅱ－１と同様の装置を用い、トリメトキシメチルシラン 20 g、テトラメトキシシラン 22 g 及びメタノール 98 g を配合した溶液に、酢酸 0.52 g 及び蒸留水 18.3 g を添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が25のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

このシリコーンオリゴマー溶液にメチルエチルケトンを加え、固形分10重量%の処理液を作製した。この処理液に焼成クレーを樹脂固形分に対して50重量%添加して室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。

25

実施例Ⅱ－６

実施例Ⅱ－１と同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン 10 g、トリメトキシメチルシラン 10 g、テトラメトキシシラン 20 g 及びメタノール 93 g を配合した溶液に、酢酸 0.52 g 及び蒸留水 16.5 g を添加し、50℃で8

時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が23のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

- このシリコーンオリゴマー溶液にメチルエチルケトンを加え、固形分10重量
5 %の処理液を作製した。この処理液に焼成クレーを樹脂固形分に対して50重量
%添加して室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。

実施例Ⅱ-7

- 10 実施例Ⅱ-1と同様の装置を用い、テトラエトキシシラン40g及びメタノール93gを配合した溶液に、酢酸0.34g及び蒸留水13.8gを添加し、5.0℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が19のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてエトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。
- 15 このシリコーンオリゴマー溶液にメチルエチルケトンを加え、固形分10重量%の処理液を作製した。この処理液に焼成クレーを樹脂固形分に対して50重量%添加して室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。

20 参考例Ⅱ-4

無機充填剤としてタルク（平均粒径：12 μ m）を用いた以外は参考例Ⅱ-1と同様にして、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。

参考例Ⅱ-5

- 25 無機充填剤としてシリカ（平均粒径：1.0 μ m）を用いた以外は、参考例Ⅱ-1と同様にして表面処理した無機充填剤入り溶剤処理液を作製した。

実施例Ⅱ-8

実施例Ⅱ-1で得られたシリコーンオリゴマー溶液に、シラン系カップリング

- 剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187）とメチルエチルケトンを加えて、固形分10重量%（シリコンオリゴマー：A-187=1：1重量比）の処理液を作製した。この処理液に焼成クレーを樹脂固形分に対して50重量%添加し、室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。

実施例II-9

- 実施例II-1で得られたシリコンオリゴマー溶液に、チタネート系カップリング剤としてイソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート（商品名：KR46B）とメチルエチルケトンを加えて、固形分10重量%（シリコンオリゴマー：KR46B=1：1重量比）の処理液を作製した。この処理液に焼成クレーを樹脂固形分に対して50重量%添加し、室温で1時間攪拌し、表面処理した無機充填剤入り処理液を作製した。
- 15 実施例II-1～9及び参考例II-1～5の表面処理した無機充填剤入り処理液を50℃に加熱し、この処理液に以下に示す樹脂材料及びメチルエチルケトン／エチレングリコールモノメチルエーテル（重量比1：1）混合溶剤を加え、固形分70重量%の樹脂ワニスを作製した。

- 20 臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量：530）：100重量部

ジシアンジアミド：4重量部

2-エチル-4-メチルイミダゾール：0.5重量部

- 25 比較例II-1

メチルエチルケトン／エチレングリコールモノメチルエーテル（重量比1：1）混合溶剤に未処理の焼成クレーを50重量%配合し、更に上記樹脂材料を添加し、固形分70重量%の樹脂ワニスを作製した。

比較例Ⅱ－2

比較例Ⅱ－1の樹脂ワニス100重量部にシラン系カップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2重量部を配合した。

5 比較例Ⅱ－3

シラン系カップリング剤の代わりに、エポキシ変性シリコンオイル（商品名：KF101、信越化学工業株式会社製）を用いて焼成クレーを処理した以外は、参考例Ⅱ－1と同様にして樹脂ワニスを作製した。

10 比較例Ⅱ－4

参考例Ⅱ－1で使用したシラン系カップリング剤、即ち γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランをメタノールに溶解して固形分1重量%の処理液を作製し、これに未処理の焼成クレーを1時間浸漬・攪拌した後、120℃で1時間乾燥して表面処理を施した。この処理済焼成クレーを用いたこと以外は比較例Ⅱ－1と同様にして、樹脂ワニスを作製した。

実施例Ⅱ－1～9、参考例Ⅱ－1～5及び比較例Ⅱ－1～4で作製した樹脂ワニスを厚さ約0.2mmのガラス布に含浸した後、140℃で5～10分加熱乾燥し、樹脂分41重量%のプリプレグを得た。このプリプレグ4枚を重ね、その両側に厚みが35 μ mの銅箔を重ね、170℃、90分、4.0MPaのプレス条件で加熱加圧し、両面銅張積層板を作製した。

得られた両面銅張積層板について、ドリル加工性、吸水率、はんだ耐熱性及び耐電食性を評価した。その結果を表Ⅱ－1及び表Ⅱ－2に示す。

表Ⅱ-1

項目	参考例			実施例					
	Ⅱ-1	Ⅱ-2	Ⅱ-3	Ⅱ-1	Ⅱ-2	Ⅱ-3	Ⅱ-4	Ⅱ-5	Ⅱ-6
5 塗工性	×	×	×	○	○	○	○	○	○
プリプレグ外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ドリル加工性 (クラック%)	24	22	25	18	22	21	17	18	16
吸水率 (重量%)	0.71	0.70	0.75	0.74	0.71	0.70	0.73	0.73	0.71
10 はんだ耐熱性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐電食性 (時間)	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500

表Ⅱ-2

項目	実施例	参考例		実施例		比較例			
	Ⅱ-7	Ⅱ-4	Ⅱ-5	Ⅱ-8	Ⅱ-9	Ⅱ-1	Ⅱ-2	Ⅱ-3	Ⅱ-4
15 塗工性	○	○	○	○	○	×	×	×	×
プリプレグ外観	○	○	○	○	○	×	×	×	×
ドリル加工性 (クラック%)	19	23	24	23	23	38	37	40	36
吸水率 (重量%)	0.70	0.74	0.73	0.69	0.68	0.88	0.88	0.95	0.80
20 はんだ耐熱性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐電食性 (時間)	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	288	288	216	360

試験方法は以下の通りである。塗工性及びプリプレグの外観は、予め目視により評価した。塗工性は、塗工時に充填剤がロールに付着しないものを○、多少とも付着したものを×とした。また、プリプレグの外観は、充填剤を配合しないものと同等の表面平滑性を有するものを○、それ以外は×とした。

積層板の評価は、耐電食性以外の試験はすべて銅箔をエッチングにより全面除去したものを使用した。

ドリル加工性：φ 0.4 mm のドリルを用いて、回転数：80，

000rpm、送り速度：3，200mm/minで穴あけを行い、基材／樹脂界面の剥離等による穴壁クラックを評価した。穴壁クラックは、穴あけした試験片をレッドチェック液で1時間煮沸後、顕微鏡による表面観察により穴面積に対する穴回りにしみ込んだ面積の割合を画像処理装置で測定した（20穴の平均）。

5 均）。単位：%

吸水率：常態及びプレッシャークッカーテスター（条件：121℃、2気圧）中に2時間保持した後の重量差より算出した。単位：重量%

はんだ耐熱性：プレッシャークッカーテスター（条件：121℃、2気圧）中に2時間保持した後、260℃のはんだに20秒間浸漬して、外観を目視で調べた。表中、OKはミーズリング及びふくれがないことを意味する。

10 耐電食性：先に記載したと同様の方法で行い、85℃/85%RH、100V印加での導通破壊までの時間を測定した。また、導通破壊は全てスルーホール間のCAF（CONDUCTIVE ANODIC FILAMENT）であることを確認した。

15 以上の結果から、次のことがわかる。

実施例Ⅱ-1～9及び参考例Ⅱ-1～5は、プリプレグの外観が良好で、はんだ耐熱性の低下がなく、吸水率が小さく、かつ、ドリル加工時の内壁クラックが小さくなり、耐電食性が向上している。更に、シリコンオリゴマーを用いた実施例Ⅱ-1～9は、ロールへの充填剤の付着もなく、塗工性がより向上している。

20 本発明の方法によって作製した樹脂ワニスを用いて作製したプリプレグは、外観が良好で、かつ積層板とした場合に、これまでの積層板が有する特性を下げることなく、ドリル加工性や耐電食性等の絶縁特性を向上させることができる。

25 (Ⅲ) 印刷配線板用樹脂組成物（A）及びそれを用いた作製した積層板の実施例及び比較例

実施例Ⅲ-1

攪拌装置、コンデンサー及び温度計を備えたガラスフラスコに、テトラメトキシシラン40g及びメタノール93gを配合した溶液を入れ、酢酸0.47g及

び蒸留水 18.9 g を添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が20（GPCによる重量平均分子量から換算、以下同じ）のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

5

実施例Ⅲ-2

実施例Ⅲ-1と同様の装置を用い、トリメトキシメチルシラン40 g及びメタノール93 gを配合した溶液に、酢酸0.53 g及び蒸留水15.8 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が15のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

10

実施例Ⅲ-3

実施例Ⅲ-1と同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン34 g、テトラメトキシシラン8 g及びメタノール98 gを配合した溶液に、酢酸0.60 g及び蒸留水14.0 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が28のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

15

20

実施例Ⅲ-4

実施例Ⅲ-1と同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン20 g、テトラメトキシシラン25 g及びメタノール105 gを配合した溶液に、酢酸0.60 g及び蒸留水17.8 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が30のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

25

実施例Ⅲ-5

実施例Ⅲ-1と同様の装置を用い、トリメトキシメチルシラン20 g、テトラ
メトキシシラン22 g及びメタノール98 gを配合した溶液に、酢酸0.52 g
及び蒸留水18.3 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合
度が25のシリコンオリゴマーを合成した。得られたシリコンオリゴマー
5 は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有す
るものである。

実施例Ⅲ-6

実施例Ⅲ-1と同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン10 g、トリメ
10 トキシメチルシラン10 g、テトラメトキシシラン20 g及びメタノール93 g
を配合した溶液に、酢酸0.52 g及び蒸留水16.5 gを添加し、50℃で8
時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が23のシリコンオリゴマーを合成し
た。得られたシリコンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメト
キシ基及び又はシラノール基を有するものである。

15

実施例Ⅲ-7

実施例Ⅲ-1と同様の装置を用い、テトラエトキシシラン40 g及びメタノ
ール93 gを配合した溶液に、酢酸0.34 g及び蒸留水13.8 gを添加し、
50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が19のシリコンオリゴマー
20 を合成した。得られたシリコンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基と
してエトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

次に、実施例Ⅲ-1～7で作製したシリコンオリゴマーを用いて、以下に示
す成分からなるエポキシ樹脂ワニス配合した。

25

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量：530）：100重
量部

ジシアンジアミド：4重量部

シリコンオリゴマー：2重量部

2-エチル-4-メチルイミダゾール：0.5重量部

上記化合物をメチルエチルケトン/エチレングリコールモノメチルエーテル
(重量比1:1)混合溶剤に溶解し、不揮発分70重量%の樹脂ワニスを作製し
5 た。

実施例Ⅲ-8

実施例Ⅲ-1で得られたシリコンオリゴマーの配合量を1重量部に変えた以
外は上記と同様の成分及び配合量で作製した樹脂ワニスに、シラン系カップリン
10 グ剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-
187、日本ユニカー（株）製）を1重量部加えて、不揮発分70重量%の樹脂
ワニスを作製した。

実施例Ⅲ-9

15 実施例Ⅲ-1で得られたシリコンオリゴマーの配合量を1重量部に変えた以
外は上記と同様の成分及び配合量で作製した樹脂ワニスに、シラン系カップリン
グ剤としてN- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピル
トリメトキシシラン・塩酸塩（商品名：SZ-6032、東レ・ダウコーニン
グ・シリコン（株）製）を1重量部加えて、不揮発分70重量%の樹脂ワニス
20 を作製した。

実施例Ⅲ-10

実施例Ⅲ-1のシリコンオリゴマーを2重量部配合した上記樹脂ワニスに、
無機充填剤として焼成クレー（平均粒径：1.2 μ m）をエポキシ樹脂100重
25 量部に当たり50重量部の割合で配合し、不揮発分70重量%の樹脂ワニスを作
製した。

比較例Ⅲ-1

シリコンオリゴマーを配合しないこと以外は、実施例Ⅲ-1～7と同様の樹

脂ワニスを作製した。

比較例Ⅲ－２

- シリコンオリゴマーを配合せず、シラン系カップリング剤としてγ－グリシ
5 ドキシプロピルトリメトキシシランを２重量部加えた以外は、実施例Ⅲ－１～７
と同様の樹脂ワニスを作製した。

比較例Ⅲ－３

- シリコンオリゴマーの代わりに、エポキシ変性シリコンオイル（商品名：
10 KF１０１、信越化学工業株式会社製）を２重量部配合した以外は、実施例Ⅲ－
１～７と同様の樹脂ワニスを作製した。

比較例Ⅲ－４

- シリコンオリゴマーを配合しない以外は、実施例Ⅲ－９と同様の樹脂ワニス
15 を作製した。

比較例Ⅲ－５

- 比較例Ⅲ－２の樹脂ワニスに、無機充填剤として焼成クレーをエポキシ樹脂
１００重量部に当たり５０重量部の割合で配合し、不揮発分７０重量％の樹脂ワ
20 ニスを作製した。

- 実施例Ⅲ－１～１０及び比較例Ⅲ－１～５で作製した樹脂ワニスを厚さ約０．
２mmのガラス布に含浸後、１４０℃で５～１０分間加熱乾燥して、樹脂分４１
重量％のプリプレグを得た。このプリプレグ４枚を重ね、その両側に厚みが３５
25 μmの銅箔を重ね、１７０℃、９０分、４．０MPaのプレス条件で加熱加圧
し、両面銅張積層板を作製した。

得られた両面銅張積層板について、ドリル加工性、吸水率、はんだ耐熱性及び
耐電食性を評価した。その結果を表Ⅲ－１及び表Ⅲ－２に示す。

表Ⅲ-1

[illegible]

表Ⅲ－２

項目	実施例			比較例				
	Ⅲ－８	Ⅲ－９	Ⅲ－１０	Ⅲ－１	Ⅲ－２	Ⅲ－３	Ⅲ－４	Ⅲ－５
エポキシ樹脂（重量部）	100	100	100	100	100	100	100	100
シリコンオリゴマー （実施例Ⅲ－１）（重量部）	1	1	2	－	－	－	－	－
A－１８７（重量部）	1	－	－	－	2	－	－	2
SZ－６０３２（重量部）	－	1	－	－	－	－	1	－
エポキシ変性シリコン オイル（重量部）	－	－	－	－	－	2	－	－
焼成クレ－（重量部）	－	－	50	－	－	－	－	50
ドリル加工性 クラック（％）	28	25	19	43	41	48	38	37
吸水率（重量％）	0.63	0.62	0.75	0.70	0.69	0.75	1.05	0.88
はんだ耐熱性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐電食性（時間）	> 500	> 500	> 500	360	336	315	192	288

A－１８７： γ －グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

15 SZ－６０３２：N－ β －（N－ビニルベンジルアミノエチル）－ γ －アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩

KF１０１：エポキシ変性シリコンオイル

20 試験方法は、実施例Ⅱ－１～９、参考例Ⅱ－１～５及び比較例Ⅱ－１～４で行ったと同様の方法を採用した。なお、耐電食性以外の試験片は、すべて銅箔をエッチングにより全面除去したものを使用した。

以上の結果から、次のことがわかる。

実施例Ⅲ－１～１０は、はんだ耐熱性等の低下がなく、ドリル加工時の内壁クラックが小さくなり耐電食性が向上している。

25 本発明の印刷配線板用樹脂組成物（A）を、積層板とした場合に、これまでの積層板が有する特性を下げることなく、ドリル加工性や耐電食性等の絶縁特性を向上させることができる。

（Ⅳ）印刷配線板用樹脂組成物（B）及びそれを用いて作製した積層板の実施例

及び比較例

実施例IV-1

5 攪拌装置、コンデンサー及び温度計を備えたガラスフラスコに、テトラメトキシシラン40 g及びメタノール93 gを配合した溶液を入れ、酢酸0.47 g及び蒸留水18.9 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が20（GPCによる重量平均分子量から換算、以下同じ）のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

10 得られたシリコーンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の処理液を作製した。

実施例IV-2

15 実施例IV-1と同様の装置を用い、トリメトキシメチルシラン40 g及びメタノール93 gを配合した溶液に、酢酸0.53 g及び蒸留水15.8 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が15のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

得られたシリコーンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の処理液を作製した。

20

実施例IV-3

25 実施例IV-1と同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン34 g、テトラメトキシシラン8 g及びメタノール98 gを配合した溶液に、酢酸0.60 g及び蒸留水14.0 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が28のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

得られたシリコーンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の処理液を作製した。

実施例IV-4

実施例IV-1と同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン20 g、テトラ
メトキシシラン25 g及びメタノール105 gを配合した溶液に、酢酸0.
5 60 g及び蒸留水17.8 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位
の重合度が30のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴ
マーは、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を
有するものである。

得られたシリコーンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の
10 処理液を作製した。

実施例IV-5

実施例IV-1と同様の装置を用い、トリメトキシメチルシラン20 g、テトラ
メトキシシラン22 g及びメタノール98 gを配合した溶液に、酢酸0.52 g
15 及び蒸留水18.3 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合
度が25のシリコーンオリゴマーを合成した。得られたシリコーンオリゴマー
は、水酸基と反応する末端官能基としてメトキシ基及び又はシラノール基を有す
るものである。

得られたシリコーンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の
20 処理液を作製した。

実施例IV-6

実施例IV-1と同様の装置を用い、ジメトキシジメチルシラン10 g、トリメ
トキシメチルシラン10 g、テトラメトキシシラン20 g及びメタノール93 g
25 を配合した溶液に、酢酸0.52 g及び蒸留水16.5 gを添加し、50℃で8
時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が23のシリコーンオリゴマーを合成し
た。得られたシリコーンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてメト
キシ基及び又はシラノール基を有するものである。

得られたシリコーンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の

処理液を作製した。

実施例IV-7

実施例IV-1と同様の装置を用い、テトラエトキシシラン40 g及びメタノール93 gを配合した溶液に、酢酸0.34 g及び蒸留水13.8 gを添加し、50℃で8時間攪拌し、シロキサン単位の重合度が19のシリコンオリゴマーを合成した。得られたシリコンオリゴマーは、水酸基と反応する末端官能基としてエトキシ基及び又はシラノール基を有するものである。

得られたシリコンオリゴマー溶液にメタノールを加えて、固形分1重量%の処理液を作製した。

実施例IV-8

実施例IV-4で得られたシリコンオリゴマー溶液に、シラン系カップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187、日本ユニカー（株）製）とメタノールを加えて、固形分1重量%（シリコンオリゴマー：A-187=1：1重量比）の処理液を作製した。

実施例IV-9

実施例IV-4で得られたシリコンオリゴマー溶液に、シラン系カップリング剤としてN-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩（商品名：SZ-6032、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）とメタノールを加えて、固形分1重量%（シリコンオリゴマー：SZ-6032=1：1重量比）の処理液を作製した。

次に、実施例IV-1～9で作製した処理液に、無機充填剤として焼成クレー（平均粒径：1.2 μm）を浸漬して1時間攪拌後、濾過し、120℃で1時間加熱乾燥してシリコンオリゴマー処理無機充填剤を得た。シリコンオリゴマーの付着量は、0.08～0.11重量%であった。

実施例IV-10

無機充填剤としてタルク（平均粒径：12 μm ）を用いた以外は、実施例IV-1と同様にしてシリコンオリゴマー処理無機充填剤を得た。シリコンオリゴマーの付着量は0.10重量%であった。

5

実施例IV-11

無機充填剤としてシリカ（平均粒径：1.0 μm ）を用いた以外は、実施例IV-1と同様にしてシリコンオリゴマー処理無機充填剤を得た。シリコンオリゴマーの付着量は0.09重量%であった。

10

実施例IV-12

実施例IV-1で作製したシリコンオリゴマー溶液をメタノールで希釈せずに、直接焼成クレーに滴下後（シリコンオリゴマー：焼成クレー=1.0：100重量比）、十分に攪拌し、120℃で1時間乾燥してシリコンオリゴマー処理無機充填剤を得た。シリコンオリゴマーの付着量は0.05重量%であった。

15

次に、実施例IV-1～12で作製したシリコンオリゴマー処理充填剤を、下記樹脂成分と下記配合量で配合し、エポキシ樹脂ワニスを調製した。

20

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量：530）：100重量部

ジシアンジアミド：4重量部

シリコンオリゴマー処理無機充填剤：50重量部

25 2-エチル-4-メチルイミダゾール：0.5重量部

上記化合物をメチルエチルケトン／エチレングリコールモノメチルエーテル（1：1重量比）混合溶剤に溶解及び分散させ、不揮発分70重量%の樹脂ワニスを作製した。

比較例Ⅳ－１

無機充填剤として未処理の焼成クレーを用いた以外は上記と同様にして樹脂ワニスを作製した。

5

比較例Ⅳ－２

シリコンオリゴマー含有処理液の代わりにシラン系カップリング剤としてγ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A－１８７、日本ユニカー（株）製）を用いて、シラン系カップリング剤の付着量が０．０７重量％で
10 ある焼成クレーを調製し、この焼成クレーを用いたこと以外は上記と同様にして樹脂ワニスを作製した。

比較例Ⅳ－３

シリコンオリゴマー含有処理液の代わりにエポキシ変性シリコンオイル
15 （商品名：KF１０１、信越化学工業株式会社製）を用いて、シリコンオイルの付着量が０．０６重量％である焼成クレーを調製し、この焼成クレーを用いたこと以外は上記と同様にして樹脂ワニスを作製した。

実施例Ⅳ－１～１２及び比較例Ⅳ－１～３で作製した樹脂ワニスを、厚さ約
20 ０．２mmのガラス布に含浸した後、１４０℃で５～１０分間加熱乾燥して、樹脂分４１重量％のプリプレグを得た。このプリプレグ４枚を重ね、その両側に厚みが３５μmの銅箔を重ね、１７０℃、９０分、４．０MPaのプレス条件で加熱加圧し、両面銅張積層板を作製した。

得られた両面銅張積層板について、ドリル加工性、吸水率、はんだ耐熱性及び
25 耐電食性を評価した。その結果を表Ⅳ－１及び表Ⅳ－２に示す。

表IV-1

項目	実施例						
	IV-1	IV-2	IV-3	IV-4	IV-5	IV-6	IV-7
ジメトキシジメチルシラン	—	—	34	20	—	10	—
トリメトキシメチルシラン	—	40	—	—	20	10	—
5 テトラメトキシシラン	40	—	8	25	22	20	—
テトラエトキシシラン	—	—	—	—	—	—	40
メタノール	93	93	98	105	98	93	93
酢酸	0.47	0.53	0.60	0.60	0.52	0.52	0.34
蒸留水	18.9	15.8	14.0	17.8	18.3	16.5	13.8
合成条件	50℃、8時間						
10 シロキサン繰返し単位	20	15	28	30	25	23	19
焼成クレー	○	○	○	○	○	○	○
ドリル加工性 クラック (%)	19	23	22	18	19	17	20
吸水率 (重量%)	0.75	0.72	0.71	0.74	0.74	0.72	0.70
はんだ耐熱性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
15 耐電食性 (時間)	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500

表IV-2

項目	実施例					比較例		
	IV-8	IV-9	IV-10	IV-11	IV-12	IV-1	IV-2	IV-3
シリコンオリゴマー	○ (IV-4)	○ (IV-4)	○ (IV-1)	○ (IV-1)	○ (IV-1)	—	—	—
20 A-187	○	—	—	—	—	—	○	—
SZ-6032	—	○	—	—	—	—	—	—
KF101	—	—	—	—	—	—	—	○
焼成クレー	○	○	—	—	○	○	○	○
タルク	—	—	○	—	—	—	—	—
シリカ	—	—	—	○	—	—	—	—
25 ドリル加工性 クラック (%)	24	24	18	19	24	38	36	44
吸水率 (重量%)	0.68	0.67	0.74	0.73	0.77	0.88	0.80	0.92
はんだ耐熱性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐電食性 (時間)	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	288	360	240

A-187 : γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシン
SZ-6032 : N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピ
ルトリメトキシシラン・塩酸塩
KF101 : エポキシ変性シリコンオイル
○ : 表記の材料を使用したことを示す。

5

試験方法は、実施例Ⅱ-1～9、参考例Ⅱ-1～5及び比較例Ⅱ-1～4で行ったと同様の方法を採用した。なお、耐電食性以外の試験片は、すべて銅箔をエッチングにより全面除去したものを使用した。

以上の結果から、次のことがわかる。

- 10 実施例Ⅳ-1～12は、はんだ耐熱性の低下がなく、吸水率が小さく、かつ、ドリル加工時の内壁クラックが小さくなり、耐電食性が向上している。

本発明の印刷配線板用樹脂組成物(B)は、積層板とした場合に、これまでの積層板が有する特性を下げることなく、ドリル加工性や耐電食性等の絶縁特性を向上させることができる。

15

産業上の利用可能性

- 本発明によって得られる印刷配線板用のプリプレグは、基材/樹脂界面の接着性に優れたものである。また、本発明によって得られる印刷配線板用樹脂ワニス
- 20 は、無機充填剤の分散性及び無機充填剤/樹脂界面の接着性に優れたものである。また、本発明の印刷配線板用樹脂組成物は、無機充填剤の分散性及び無機充填剤/樹脂界面の接着性及び基材/樹脂界面の接着性に優れたものである。従って、本発明によって得られるプリプレグ、樹脂ワニス及び樹脂組成物は、印刷配線板用積層板、多層印刷配線板の作製に好適に用いられ、これらを用いて作製した積層板や多層印刷配線板は、耐熱性、耐湿性に優れ、また、ドリル加工性、耐
- 25 電食性等の絶縁特性に優れたものとなり、各種電気・電子機器の部品として好適に用いられる。

請 求 の 範 囲

1. 基材を水酸基と反応する官能基を末端に1個以上有するシリコンオリゴマーで処理し、得られた処理基材に樹脂ワニスを含浸させた後乾燥することからなる印刷配線板用プリプレグの製造方法。
- 5
2. 樹脂ワニスが、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、トリアジン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂及びこれら樹脂を変性した変性樹脂からなる群から選ばれる樹脂及びこの樹脂の硬化剤を含有するものである請求
- 10
- の範囲1記載の方法。
3. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($R_2SiO_{2/2}$)、3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) (式中、Rは有機基であり、シリコンオリゴマー中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。) 及び4
- 15
- 官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度が2~70のものである請求の範囲1記載の方法。
4. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($R_2SiO_{2/2}$) 及び4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求
- 20
- の範囲1記載の方法。
5. シリコンオリゴマーが3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) 及び4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求
- 25
- の範囲1記載の方法。
6. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($R_2SiO_{2/2}$) 及び3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲1記載の方法。

7. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($R_2SiO_{2/2}$)、3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) 及び4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲1記載の方法。
- 5 8. シリコンオリゴマーの全シロキサン単位中の4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) の割合が15mol%以上である請求の範囲4、5又は7記載の方法。
9. シリコンオリゴマーが4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) からなり、
- 10 重合度が6~70のものである請求の範囲1記載の方法。
10. シリコンオリゴマーが3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲1記載の方法。
- 15 11. 基材をシリコンオリゴマーで処理する際に、シラン系カップリング剤を併用する請求の範囲1記載の方法。
12. 基材をシリコンオリゴマーで処理した後、シラン系カップリング剤で処理する請求の範囲1記載の方法。
- 20 13. 請求の範囲1記載の方法で得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより得られる印刷配線板用積層板。
- 25 14. 3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) (式中、Rは有機基であり、シリコンオリゴマー中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。) 及び4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度が2~70であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコンオリゴマーを溶剤に溶解した処理液中で無機

充填剤を表面処理し、次いで、その表面処理した無機充填剤が入った処理液に樹脂材料を直接配合することからなる印刷配線板用樹脂ワニスの製造方法。

15 15. 樹脂材料が、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、トリアジン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂及びこれら樹脂を変性した変性樹脂からなる群から選ばれる樹脂及びこの樹脂の硬化剤を含有するものである請求の範囲14記載の方法。

10 16. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($R_2SiO_{2/2}$) 及び4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲14記載の方法。

15 17. シリコンオリゴマーが3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) 及び4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲14記載の方法。

18. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($R_2SiO_{2/2}$) 及び3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲14記載の方法。

20 19. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($R_2SiO_{2/2}$)、3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) (及び4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲14記載の方法。

25 20. シリコンオリゴマーの全シロキサン単位中の4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) の割合が15mol%以上である請求の範囲16、17又は19記載の方法。

21. シリコンオリゴマーが4官能性シロキサン単位 ($\text{SiO}_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲14記載の方法。
22. シリコンオリゴマーが3官能性シロキサン単位 ($\text{RSiO}_{3/2}$) からなり重合度が6~70のものである請求の範囲14記載の方法。
23. 処理液が、シリコンオリゴマーと共にシラン系カップリング剤を溶剤に溶解したものである請求の範囲14記載の方法。
- 10 24. 処理液が、シリコンオリゴマーと共にチタネート系カップリング剤を溶剤に溶解したものである請求の範囲14記載の方法。
25. 基材に請求の範囲14記載の方法で得られた印刷配線板用樹脂ワニスを含浸させた後乾燥させてプリプレグを製造し、得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより得られる印刷配線板用積層板。
- 20 26. 樹脂材料、及び、3官能性シロキサン単位 ($\text{RSiO}_{3/2}$) (式中、Rは有機基であり、シリコンオリゴマー中のR基は互いに同一であってもよい、異なってもよい。) 及び4官能性シロキサン単位 ($\text{SiO}_{4/2}$) から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度が2~70であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコンオリゴマーからなる印刷配線板用樹脂組成物。
- 25 27. 樹脂材料が、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、トリアジン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂及びこれら樹脂を変性した変性樹脂からなる群から選ばれる樹脂とこの樹脂の硬化剤を含有するものである請求の範囲26記載の印刷配線板用樹脂組成物。

28. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($R_2SiO_{2/2}$) 及び4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲26記載の印刷配線板用樹脂組成物。
- 5 29. シリコンオリゴマーが3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) 及び4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲26記載の印刷配線板用樹脂組成物。
30. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($R_2SiO_{2/2}$) 及び10 3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲26記載の印刷配線板用樹脂組成物。
31. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($R_2SiO_{2/2}$)、3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) 及び4官能性シロキサン単位15 ($SiO_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲26記載の印刷配線板用樹脂組成物。
32. シリコンオリゴマーの全シロキサン単位中の4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) の割合が15mol%以上である請求の範囲28、29又は31記載の印刷配線板用樹脂組成物。20
33. シリコンオリゴマーが4官能性シロキサン単位 ($SiO_{4/2}$) からなり、重合度が6~70である請求の範囲26記載の印刷配線板用樹脂組成物。
- 25 34. シリコンオリゴマーが3官能性シロキサン単位 ($RSiO_{3/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲26記載の印刷配線板用樹脂組成物。
35. カップリング剤を更に含有する請求の範囲26記載の印刷配線板用樹脂

組成物。

36. 無機充填剤を更に含有する請求の範囲26記載の印刷配線板用樹脂組成物。

5

37. カップリング剤及び無機充填剤を更に含有する請求の範囲26記載の印刷配線板用樹脂組成物。

38. 基材に請求の範囲26記載の印刷配線板用樹脂組成物を含浸させた後乾燥させてプリプレグを製造し、得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより得られる印刷配線板用積層板。

39. 樹脂材料、及び、シリコンオリゴマーで処理した無機充填剤からなり、
15 該シリコンオリゴマーが3官能性シロキサン単位 ($\text{R Si O}_{3/2}$) (式中、Rは有機基であり、シリコンオリゴマー中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。) 及び4官能性シロキサン単位 ($\text{Si O}_{4/2}$) から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、重合度が2~70であり、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するシリコンオリゴマーである印刷配線
20 板用樹脂組成物。

40. 樹脂材料が、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、トリアジン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂及びこれら樹脂を変性した変性樹脂からなる群から選ばれる樹脂とこの樹脂の硬化剤を含有するものである請求の
25 範囲39記載の印刷配線板用樹脂組成物。

41. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($\text{R}_2\text{Si O}_{2/2}$) 及び4官能性シロキサン単位 ($\text{Si O}_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲39記載の印刷配線板用樹脂組成物。

42. シリコンオリゴマーが3官能性シロキサン単位 ($\text{R Si O}_{3/2}$) 及び4官能性シロキサン単位 ($\text{Si O}_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲39記載の印刷配線板用樹脂組成物。

5

43. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($\text{R}_2\text{Si O}_{2/2}$) 及び3官能性シロキサン単位 ($\text{R Si O}_{3/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲39記載の印刷配線板用樹脂組成物。

10 44. シリコンオリゴマーが2官能性シロキサン単位 ($\text{R}_2\text{Si O}_{2/2}$)、3官能性シロキサン単位 ($\text{R Si O}_{3/2}$) 及び4官能性シロキサン単位 ($\text{Si O}_{4/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲39記載の印刷配線板用樹脂組成物。

15 45. シリコンオリゴマーの全シロキサン単位中の4官能性シロキサン単位 ($\text{Si O}_{4/2}$) の割合が15mol%以上である請求の範囲41、42又は44記載の印刷配線板用樹脂組成物。

46. シリコンオリゴマーが4官能性シロキサン単位 ($\text{Si O}_{4/2}$) からなり、重合度が6~70である請求の範囲39記載の印刷配線板用樹脂組成物。

20

47. シリコンオリゴマーが3官能性シロキサン単位 ($\text{R Si O}_{3/2}$) からなり、重合度が6~70のものである請求の範囲39記載の印刷配線板用樹脂組成物。

25

48. 無機充填剤がシリコンオリゴマー及びカップリング剤で表面処理されたものである請求の範囲39記載の印刷配線板用樹脂組成物。

49. 基材に請求の範囲39記載の印刷配線板用樹脂組成物を含浸させた後乾

燥させてプリプレグを製造し、得られたプリプレグを複数枚重ね、更にその少なくとも一方の外面に金属箔を重ね、加熱加圧することにより得られる印刷配線板用積層板。

5

10

15

20

25

1/2

図面

図1

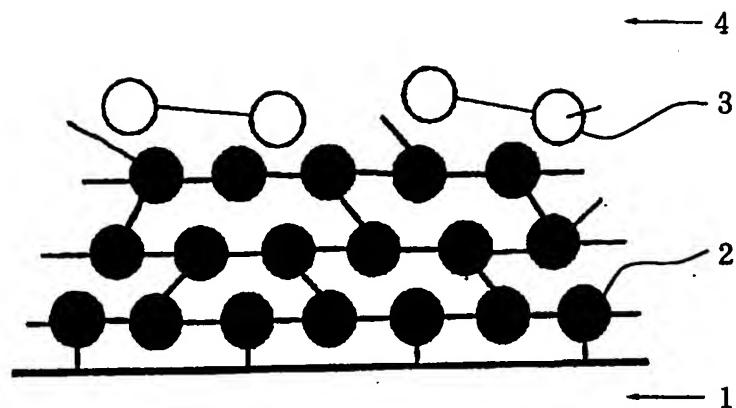
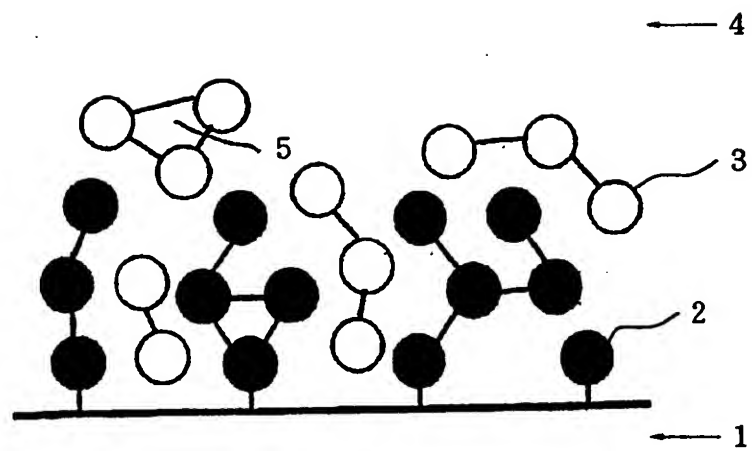


図2



2/2

図 3

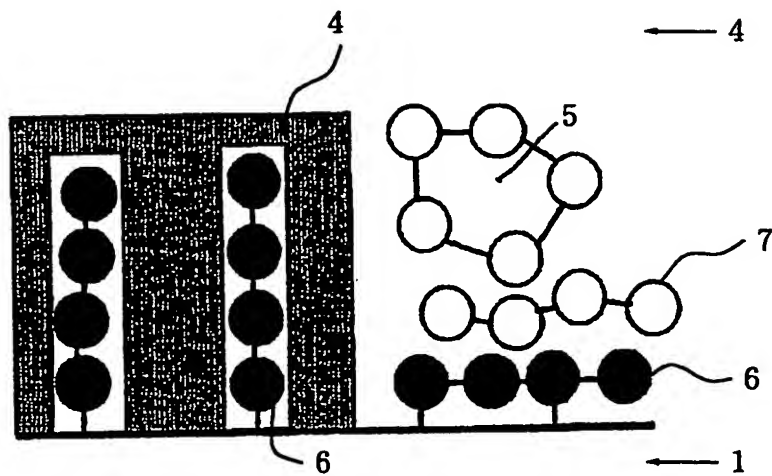
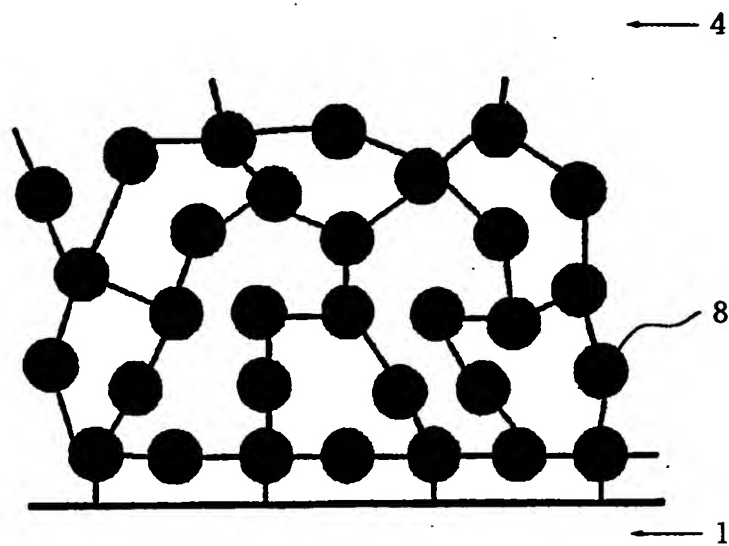


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl ⁶ C08J5/24, C08G77/04, C08L83/04, D06M15/643, B32B15/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl ⁶ C08J5/24, C08G77/04, C08L83/04, D06M15/643, B32B15/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1996		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 1-141925, A (Honshu Paper Co., Ltd.), June 2, 1989 (02. 06. 89), Claim; page 2, lower part, left column, lines 3 to 9; page 3, upper part, right column, lines 5 to 8; page 4, upper part, right column, line 2 to page 5, lower part, right column, last line & US, 5002637, A	1-3, 13
Y	JP, 1-141925, A (Honshu Paper Co., Ltd.), June 2, 1989 (02. 06. 89), Claim; page 2, lower part, left column, lines 3 to 9; page 3, upper part, right column, lines 5 to 8; page 4, upper part, right column, line 2 to page 5, lower part, right column, last line	4 - 12, 14 - 49
A	JP, 58-98367, A (Tokyo Denshi Kagaku K.K.), June 11, 1983 (11. 06. 83), Claim; page 4, upper part, left column, line 13 to right column, line 14 & US, 4694040, A	3 - 10, 14 - 49
A	JP, 3-287628, A (Nitto Boseki Co., Ltd.),	11, 12,
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
September 13, 1996 (13. 09. 96)		September 24, 1996 (24. 09. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01708

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	December 18, 1991 (18. 12. 91), Claim; page 1, left column, lines 14 to 15; page 3, lower part, right column, lines 8 to 12 (Family: none)	35, 37
A	JP, 62-290737, A (General Electric Co.), December 17, 1987 (17. 12. 87), Claim & US, 4724167, A	14 - 25, 39 - 49

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

INT. Cl. ^o C08J 5/24, C08G77/04, C08L83/04, D06M15/643,
B32B 15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

INT. Cl. ^o C08J 5/24, C08G77/04, C08L83/04, D06M15/643,
B32B 15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1996年
日本国登録実用新案公報 1994-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 1-141925, A (本州製紙株式会社), 2. 6月. 1989 (02. 06. 89), クレーム, 第2頁下段左欄第3~9行, 第3頁上段右欄第5~8行, 第4頁上段右欄第2行~第5頁下段右欄末行, &US, 5002637, A	1- 3, 13
Y	JP, 1-141925, A (本州製紙株式会社), 2. 6月. 1989 (02. 06. 89), クレーム, 第2頁下段左欄第3~9行, 第3頁上段右欄第5~8行, 第4頁上段右欄第2行~第5頁下段右欄末行	4-12, 14-49
A	JP, 58-98367, A (東京電子化学株式会社), 11. 6月. 1983 (11. 06. 83), クレーム, 第4頁上段左欄第13行~同右欄第14行, &US, 4694040, A	3-10, 14-49

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 09. 96

国際調査報告の発送日

24.09.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井出 隆一 印

4F

7310

電話番号 03-3581-1101 内線 3429

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-287628, A (日東紡績株式会社), 18. 12月. 1991 (18. 12. 91), クレーム, 第1頁左欄第14~15行, 第3頁下段右欄第8 ~12行 (ファミリーなし)	11, 12, 35, 37
A	JP, 62-290737, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー), 17. 12月. 1987 (17. 12. 87), クレーム, &US, 4724167, A	14-25, 39-49